



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Off nl gungsschrift  
⑩ DE 41 41 863 A 1

⑤ Int. Cl. 5:  
H 01 M 12/06  
H 01 M 2/02  
// B 01 J 4/00

②① Aktenzeichen: P 41 41 863.8  
②② Anmeldetag: 18. 12. 91  
②③ Offenlegungstag: 25. 6. 92

DE 41 41 863 A 1

③⑩ Unionspriorität: ③② ③③ ③①  
21.12.90 CH 04083/90

⑦① Anmelder:  
Renata AG, Itingen, CH

⑦④ Vertreter:  
Sparing, K., Dipl.-Ing.; Röhl, W., Dipl.-Phys.  
Dr.rer.nat.; Henseler, D., Dipl.-Min. Dr.rer.nat.,  
Pat.-Anwälte, 4000 Düsseldorf

⑦② Erfinder:  
Rüfenacht, Bruno, Diepflingen, CH; Wyser, Paul J.,  
Itingen, CH

⑤④ Gegen Selbstentladung geschützte elektrochemische Zelle

⑤⑦ Die Zelle umfaßt ein chemisch aktives Material und eine Gasdiffusionselektrode in einem Gehäuse, gebildet von einem topfartigen Bauteil und einem deckelartigen Bauteil, die voneinander durch eine isolierende Dichtung getrennt sind. In dem topfartigen Bauteil befindet sich eine Öffnung für den Durchtritt von Gas, das von der Gasdiffusionselektrode entweder absorbiert oder erzeugt wird. Gemäß der Erfindung ist eine für dieses Gas abdichtende Folie in der Zelle nahe dem Boden des Gehäuses vorgesehen, um eine Selbstentladung der Zelle zu verhindern. Anwendung auf Gaszellen, insbesondere im medizinischen Bereich und auf Zink-Luftzellen.

DE 41 41 863 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft eine elektrochemische Zelle wie eine Gaszelle oder eine Zink-Luftzelle, die gegen Selbstentladung geschützt ist.

Elektrochemische Gaszellen sind Zellen, die ein chemisch aktives Material in Verbindung mit einem wäßrigen Elektrolyten und eine Gasdiffusionselektrode enthalten, die, wenn die Zelle von einem elektrischen Strom durchflossen wird (wenn beispielsweise die Pole der Zelle elektrisch miteinander verbunden sind), gemeinsam reagieren zur Erzeugung einer Quantität an Wasserstoff, die proportional diesem elektrischen Strom ist. Diese Funktionsweise ist nur unter anaeroben Bedingungen möglich.

Das emittierte Gas wird insbesondere als Vortriebsgas verwendet, beispielsweise auf medizinischem Gebiet zum Verlagern des Kolbens einer Spritze mit konstanter Geschwindigkeit, um auf diese Weise kontinuierlich und regelmäßig ein Medikament mit sehr geringem Durchsatz abzugeben.

Die Zink-Luftzellen sind von identischem Aufbau, funktionieren jedoch in umgekehrter Weise, d. h. der Sauerstoff der Luft reagiert mit dem chemisch aktiven Material unter Erzeugung eines elektrischen Stroms.

Diese beiden Typen von Zellen liegen allgemein in Form einer Knopfzelle vor. Das Gehäuse und der Deckel sind voneinander durch eine Dichtung isoliert und bilden gemeinsam ein Gefäß, daß das chemisch aktive Material und die Gasdiffusionselektrode enthält.

Das Gehäuse im elektrischen Kontakt mit der Gasdiffusionselektrode ist mit mindestens einer Öffnung für den Durchtritt von Gas quer durch die Zelle versehen (Einlaß für O<sub>2</sub> im Falle der Zink-Luftzelle; Auslaß für H<sub>2</sub> im Falle einer Gaszelle).

Wenn keinerlei besondere Vorsichtsmaßnahmen für die Lagerung einer elektrochemischen Zelle nach ihrer Herstellung getroffen werden, ist das Innere der Zelle nicht gegen die Umgebungsluft geschützt. Der Sauerstoff der Luft tritt in die Zelle durch die Öffnung in dem Gehäuse ein und bewirkt eine Selbstentladung dieser Zelle und das Kohlendioxid bewirkt eine Passivierung des Zinks.

Die Feuchtigkeit ist ebenfalls schädlich während der Lagerung der Zelle. Wenn sie eintritt, steigt der Druck in der Zelle und der wäßrige Elektrolyt wird aus der Zelle ausgetrieben. Wenn, im Gegensatz dazu, die Umgebungsluft trocken ist, trocknet die Zelle aus (Ausstoß von Wasser) und ein Teil des wäßrigen Elektrolyten verschwindet, wodurch die Autonomie der Zelle verringert wird.

Eine erste Möglichkeit des Schutzes einer solchen Zelle während der Lagerung besteht darin, sie unter inerter Atmosphäre in einem abgedichteten Behälter zu plazieren. Diese Behälter können aus einem aus einer Kunststoffbahn geformten Aufnehmer bestehen, der von einer aufgeklebten Metallfolie verschlossen ist. Wenn man eine solche Zelle verwenden möchte, genügt es, die Metallfolie abzuziehen, um die Zelle aus dem Behälter entnehmen zu können.

Eine zweite Möglichkeit des Schutzes einer Zelle gegen Selbstentladung während der Lagerung besteht darin, die Öffnungen des Gehäuses mittels einer Schutztablette zu verschließen, die auf der Außenseite der Zelle angeordnet ist, wie man dies üblicherweise für den Schutz von Zink-Luftzellen tut. Die Verwendung von Schutzplättchen aus Polymermaterial für Zink-Luftzellen ist insbesondere erwähnt in den Veröffentlichungen

JP-63/2 24 161, JP-62/1 72 668 und JP-58/1 64 153. Es ist außerdem bekannt, ein Schutzplättchen aus einer dünnen Aluminiumfolie zu verwenden, beschichtet mit einem Polymermaterial (cf. JP-55/0 43 765).

Diese Schutzplättchen haften natürlicherweise an der Zelle infolge der jeweiligen Natur der Materialien der Zelle (Metall, im allgemeinen korrosionsfester Stahl) und der Schutzplättchen (Polymer). Es wurde jedoch bei der Verwendung festgestellt, daß der von diesen Plättchen erzielte Schutz nicht perfekt ist. Insbesondere sind die Polymermaterialien nicht vollständig dicht gegenüber Sauerstoff (oder allgemeiner gesagt gegenüber Gas) wie auch gegenüber der Feuchtigkeit, so daß sich immer eine gewisse Selbstentladung der Zelle während ihrer Lagerung ergibt. Dies bildet einen erträglichen Nachteil in bestimmten Fällen (Fälle für Hörhilfen), wo man eine geringe Verschlechterung der Autonomie der Zelle akzeptieren kann, doch ist dies andererseits ein sehr großer Nachteil im Falle von Gaszellen, die auf medizinischem Gebiet für die Injektion von Medikamenten eingesetzt werden, wo es sehr wichtig ist, daß die Autonomie der Zelle nicht vor ihrem Einsatz verschlechtert wird.

Es ist auch festzuhalten, daß der Grad der Selbstentladung einer Zelle nicht bekannt ist — man kann nur feststellen, daß er mit der Dauer der Lagerung ansteigt — was in jedem Falle sehr störend ist.

Aufgabe der Erfindung ist es, die Nachteile der bekannten Schutztechniken elektrochemischer Zellen des oben erwähnten Typs zu beheben, insbesondere die Selbstentladung.

Zu diesem Zweck sieht die Erfindung eine elektrochemische Zelle vor, umfassend ein aus einem ersten elektrisch leitenden Bauteil und einem zweiten elektrisch leitenden Bauteil, die voneinander durch eine isolierende Dichtung getrennt sind, hergestelltes Gehäuse, das ein chemisch aktives Material in Verbindung mit einem Elektrolyten sowie eine Gasdiffusionselektrode enthält, wobei das erste Bauteil des Gehäuses mindestens eine Öffnung aufweist, durch die Gas in die Zelle eindringen oder aus ihr entweichen kann und welche Zelle dadurch gekennzeichnet ist, daß sie eine für solches Gas abdichtende Folie enthält, die im Inneren des Gehäuses zwischen der Gasdiffusionselektrode und den Öffnungen angeordnet ist.

Diese dichte Folie umfaßt vorzugsweise mindestens eine Folie aus Metall. Sie kann beispielsweise direkt auf der Innenseite des ersten Bauteils angeordnet sein oder in einer diffundierenden Schicht, die zwischen diesem ersten Bauteil und der Gasdiffusionselektrode angeordnet ist.

Im Falle einer Gaszelle kann die Dicke der dichten Folie relativ gering gewählt werden derart, daß sie automatisch aufgebrochen wird durch den Druck, der im Inneren der Zelle herrscht, wenn die Zelle beginnt, Gas abzugeben oder relativ dick derart, daß sie von dem Benutzer nur mit Hilfe einer Spitze (Nagel, Nadel o. dgl.) aufgebrochen werden kann, die in eine der Öffnungen der Zelle eingeführt wird.

Im Falle einer Zink-Luftzelle muß die abdichtende Folie immer von dem Benutzer aufgebrochen werden.

Merkmale und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung von Beispielen, wobei auf die beigefügten Zeichnungen Bezug genommen wird.

Fig. 1 zeigt im Schnitt eine elektrochemische Zelle mit einem Schutzplättchen nach dem Stand der Technik;

Fig. 2 zeigt im Schnitt eine erste Ausführungsform

einer elektrochemischen Gaszelle mit einem Schutz gegen Selbstentladung gemäß der Erfindung;

Fig. 3 zeigt die Form der Abdichtfolie, wenn die Zelle nach Fig. 2 teilweise selbstentladen ist;

Fig. 4 ist eine grafische Darstellung des Innendrucks in Abhängigkeit von der Zeit in einer typischen elektrochemischen Gaszelle, deren Öffnungen versperrt sind, und

Fig. 5 zeigt im Schnitt eine zweite Ausführungsform einer elektrochemischen Gaszelle, versehen mit einem Schutz gegen Selbstentladung gemäß der Erfindung.

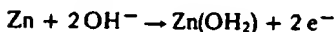
Die in Fig. 1 dargestellte Zelle umfaßt zwei elektrisch leitende Bauteile, nämlich ein Gehäuse 2 und einen Deckel 4, die voneinander durch eine isolierende Dichtung 6, im allgemeinen aus Kunststoff, getrennt sind. Die Bauteile 2 und 4 bestehen üblicherweise aus korrosionsfestem Stahl oder aus einem auf seiner Außenseite mit einer Nickelschicht versehenen Stahl.

Diese Zelle enthält ein chemisch aktives Material 8, umfassend Zn und einen wäßrigen Elektrolyten wie KOH oder NaOH, der den größten Teil des Volumens der Zelle einnimmt und deren Anode bildet. Um in diesem Fall eine Reaktion (Korrosion) zwischen Zn und dem Deckel zu verhindern, ist der letztere auf seiner Innenseite mit einer Cu-Schicht bedeckt. Die Zelle enthält ferner eine Gasdiffusionselektrode 10, welche die Kathode bildet. Diese Elektrode wird von einer Schicht 12 gebildet, bestehend aus einem Gemisch eines PTFE Pulvers und eines Raney Metalls; wobei ein Netzwerk 14 aus korrosionsfestem Stahl den Stromsammel bildet, und aus mindestens einer Folie 16 aus einem für Gas porösen Material, das jedoch für den Elektrolyten abdichtet wie PTFE. Ein Trennfilm 18, der für Ionen porös ist, ist zwischen der Kathode und der Anode angeordnet und eine diffundierende Schicht 20, beispielsweise aus nicht gewebtem Material, ist zwischen der Elektrode 10 und dem Gehäuse 2 vorgesehen.

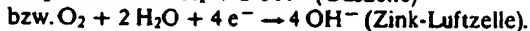
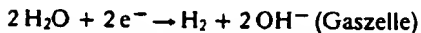
Schließlich ist festzuhalten, daß das Gehäuse 2 mit einer Mehrzahl von Öffnungen 22 versehen ist, deren Durchmesser in der Größenordnung von etwa 0,4 mm liegt und die es ermöglichen, daß in der Zelle gebildeter Wasserstoff entweichen kann (Fall der Gaszelle) oder daß Sauerstoff die Elektrode 10 erreichen kann (Fall der Zink-Luft-Zelle).

Die in der Zelle ablaufenden chemischen Reaktionen sind:

An der Anode:



An der Kathode:



Die Öffnungen sind in herkömmlicher Weise durch ein Schutzplättchen 24 aus Polymermaterial verschlossen. Oben wurde unterstrichen, welche Nachteile diese Schutzplättchen aufweisen. Man erinnere sich, daß insbesondere diese Konstruktion es nicht ermöglicht, vollständig eine Selbstentladung der Zelle zu unterbinden und es nicht ermöglicht, den Wert dieser Selbstentladung zu kennen.

Fig. 2 zeigt eine erste Ausführungsform einer elektrochemischen Zelle nach der Erfindung. Als Beispiel wird hier eine Gaszelle betrachtet. Die Bezugszeichen, die mit denen aus Fig. 1 übereinstimmen, bezeichnen die

gleichen Elemente. In dieser Zelle erhält man den Schutz gegen Selbstentladung erfindungsgemäß durch eine Folie 26, die undurchlässig ist für das Gas, das von der Zelle erzeugt wird (hier Wasserstoff) und die im Inneren der Zelle plaziert ist, genauer gesagt, in dieser Ausführungsform zwischen dem Gehäuse 2 und der Diffusionsschicht 20. Diese Folie 26 besteht vorzugsweise aus Metall, beispielsweise Aluminium, das gegen einen alkalischen Angriff geschützt sein kann, aus Kupfer oder aus Gold. Seine Außenseite kann mindestens in dem gegenüber den Öffnungen angeordneten Bereich von einer Polypropylenschicht oder einem anderen Polymermaterial beschichtet sein derart, daß eine Korrosion des Metalls dieser Folie 26 vermieden wird.

Im übrigen ist das Gehäuse mit einer Öffnung 28 versehen (es könnte jedoch mehrere davon geben) mit einem Durchmesser, der hinreichend groß ist, daß die abdichtende Folie 26 sich unter dem Einfluß des in der Gaszelle herrschenden Drucks deformieren kann, sobald diese Gas liefert. Dieser Durchmesser ist in der Größenordnung von mindestens 2 mm. Für eine Gaszelle mit 11 mm Durchmesser liegt er beispielsweise in der Größenordnung von 5 mm.

Die im Inneren der Zelle liegende Kante der Öffnung 28, d. h. die Kante, mit der die Folie 26 in Kontakt steht, ist vorzugsweise abgerundet. Eine scharfe Kante oder schneidende Kante bringt das Risiko mit sich, unabsichtlich die Folie 26 zum Reißen zu bringen, sobald der Innendruck sich erhöht.

Mit diesem Aufbau ist die Zelle gegen eine Selbstentladung durch Umgebungsluft geschützt. Die Gaszelle kann jedoch sich während ihrer Lagerung entladen, wenn die Pole der Knopfzelle unabsichtlich in elektrischen Kontakt miteinander gebracht werden. Es ist jedoch visuell möglich festzustellen, ob die Zelle sich selbst entladen hat oder nicht. Es genügt festzustellen, ob die Dichtungsfolie undeformiert ist (wie sie in Fig. 2 dargestellt ist), was anzeigt, daß die Gaszelle nicht sich selbst entladen hat; wenn sie jedoch nach außen aufgeblasen ist (wie das in Fig. 3 dargestellt ist), bedeutet dies eine bestimmte Selbstentladung oder, wenn sie gerissen ist, zeigt dies eine starke quasi totale Selbstentladung an.

Die Dicke der Folie 26 ist derart gewählt, daß sie unter einem Druck in der Gaszelle reißt oder genauer gesagt, einer Druckdifferenz zwischen dem Inneren und dem Äußeren der Gaszelle von beispielsweise zwischen 0,5 und 5 bar. Es handelt sich um einen Druck, der weit unterhalb der Festigkeit der Zelle liegt, welche Innendruck weit oberhalb 15 bar standhalten kann, wie dies die Grafik der Fig. 4 zeigt. In dieser Figur ist der Innendruck in Abhängigkeit von der Zeit in der Zelle vom Typ RE-NATA GZ 13-18 aufgezeichnet, die von einem Strom von 3mA durchflossen ist und deren Öffnungen abgesperrt wurden.

Es ist auch möglich, vorzusehen, daß der Benutzer selbst die Folie 26 mittels einer Spitze (Nagel, Nadel, o. dgl.) aufbricht, wenn er die Gaszelle benutzen möchte. In diesem Falle ist die Aufbruchfestigkeit der Folie 26 indifferent. Man kann demgemäß eine Folie verwenden mit derselben Festigkeit gegen Aufbrechen wie oben angegeben, jedoch kann man auch eine Folie 26 von viel größerer Stärke derart wählen, daß sie viel mehr Widerstand gegen Aufbrechen entgegengesetzt, beispielsweise derart, daß die erforderliche Druckdifferenz zwischen Innenraum und Außenraum der Gaszelle für das Aufbrechen der Folie 26 in der Größenordnung von mindestens 10 bar liegt.

Wenn man vorsieht, daß der Benutzer selbst die Folie

26 durchstoßen muß, ist natürlich der Durchmesser der Öffnung weniger wichtig. Es ist möglich, kleinere Öffnungen zu verwenden, wie bei der Zelle nach Fig. 1.

Die Lösung, bei der die dichtende Folie 26 automatisch durch den Innendruck der Gaszelle aufgebrochen wird, ist vorzuziehen gegenüber jener, bei der die abdichtende Folie manuell durchstoßen wird. Eine Gaszelle wird nämlich obligatorisch in anaerober Atmosphäre verwendet, weil sonst Sauerstoff in die Zelle eindringt und diese als Zink-Luftzelle arbeitet. Das heißt, wenn die abdichtende Folie manuell durchbrochen wird, bevor die Zelle in ihre anaerobe Umgebung verbracht wird, gelangt sie notwendigerweise in Kontakt mit der Umgebungsluft während einer bestimmten Zeitdauer. Dieser Nachteil wird vermieden, wenn die Gaszelle zuvor in ihre anaerobe Umgebung verbracht wird und danach in Betrieb gesetzt wird, so daß die abdichtende Folie automatisch aufgebrochen wird.

Im Falle einer Zink-Luftzelle, wo die Zelle Sauerstoff von außen erhalten muß, um ihre Funktion zu beginnen, muß der Benutzer immer selbst die abdichtende Folie 26 durchstoßen.

Ein zweites Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in Fig. 5 dargestellt. Der wesentliche Unterschied gegenüber der Ausführungsform nach Fig. 2 liegt in der Lokalisierung der Folie 26, die sich hier in der diffundierenden Schicht 20 befindet.

In dieser Ausführungsform ist es vorteilhaft, eine Folie 26 vorzusehen, die automatisch durch den Druck des Gases in der Gaszelle aufgebrochen wird, was bedeutet, daß es vorzuziehen ist, eine Öffnung 28 mit großem Durchmesser zu verwenden, wie in der Ausführungsform nach Fig. 2. Da nämlich die Folie 26 nicht direkt sichtbar ist durch die Öffnung 28, kann der Benutzer nur schwierig das Aufbrechen der Folie 26 kontrollieren.

#### Patentansprüche

1. Elektrochemische Zelle, umfassend ein aus einem ersten elektrisch leitenden Bauteil (2) und einem zweiten elektrisch leitenden Bauteil (4), die voneinander durch eine isolierende Dichtung (6) getrennt sind, hergestelltes Gehäuse, das ein chemisch aktives Material (8) in Verbindung mit einem Elektrolyten sowie eine Gasdiffusionselektrode (10) enthält, wobei das erste Bauteil des Gehäuses mindestens eine Öffnung (28) aufweist, durch die Gas in die Zelle eindringen oder aus ihr entweichen kann, dadurch gekennzeichnet, daß die Zelle eine für solches Gas abdichtende Folie (26) enthält, die im Innern des Gehäuses zwischen der Gasdiffusionselektrode und den Öffnungen angeordnet ist.
2. Zelle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die abdichtende Folie (26) mindestens eine Metallfolie umfaßt.
3. Zelle nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die abdichtende Folie (26) direkt auf der Innenseite des ersten Bauteils (2) angeordnet ist.
4. Zelle nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens die Teile der Metallfolie gegenüber den Gehäuseöffnungen mit einer das Metall gegen Korrosion schützenden Beschichtung versehen sind.
5. Zelle nach einem der Ansprüche 3 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß die abdichtende Folie unter einer Druckdifferenz über ihren Seiten oberhalb 10 bar aufbricht.
6. Zelle nach Anspruch 2 mit einer diffundierenden

Schicht (20) zwischen dem ersten Bauteil (2) und der Gasdiffusionselektrode (10), dadurch gekennzeichnet, daß die abdichtende Folie (26) in der diffundierenden Schicht (20) angeordnet ist.

7. Zelle nach einem der Ansprüche 4 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Gehäuse eine Öffnung (28) mit einem Durchmesser von mindestens 2 mm aufweist und daß die abdichtende Folie unter einer minimalen Druckdifferenz über ihren Seiten zwischen 0,5 und 10 bar aufreißt.

8. Zelle nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die abdichtende Folie durch den Druck des Gases aufgebrochen wird, der sich in der Zelle bildet, wenn die beiden Teile des Gehäuses miteinander elektrisch verbunden werden.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

Fig. 1

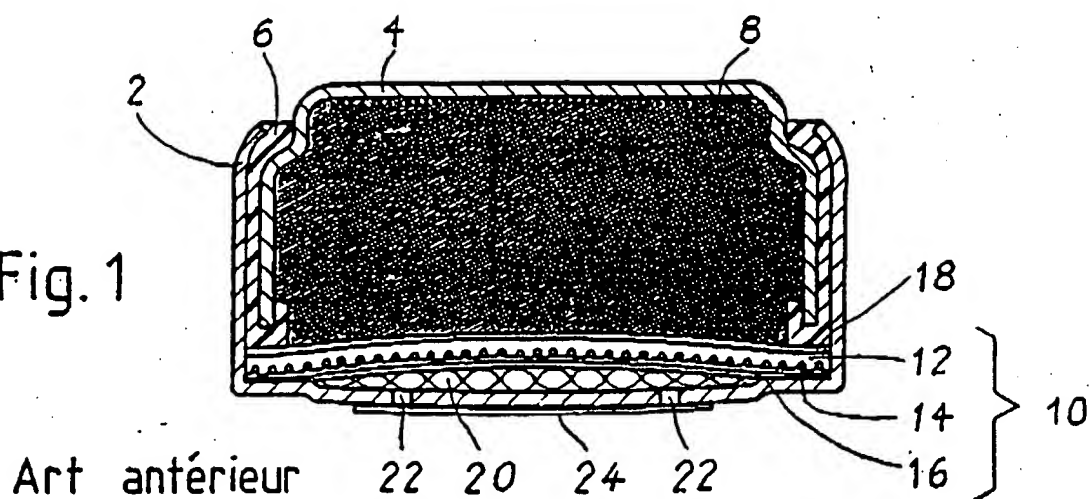


Fig. 2

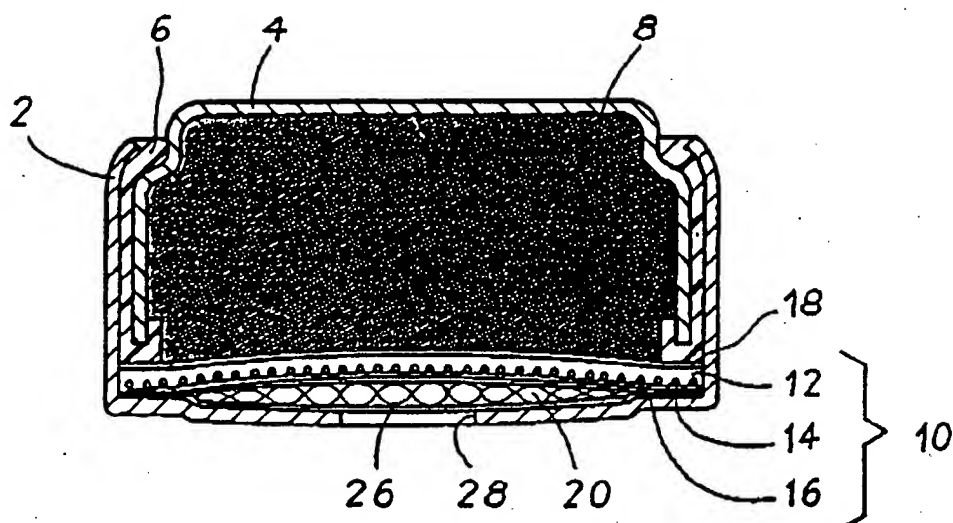
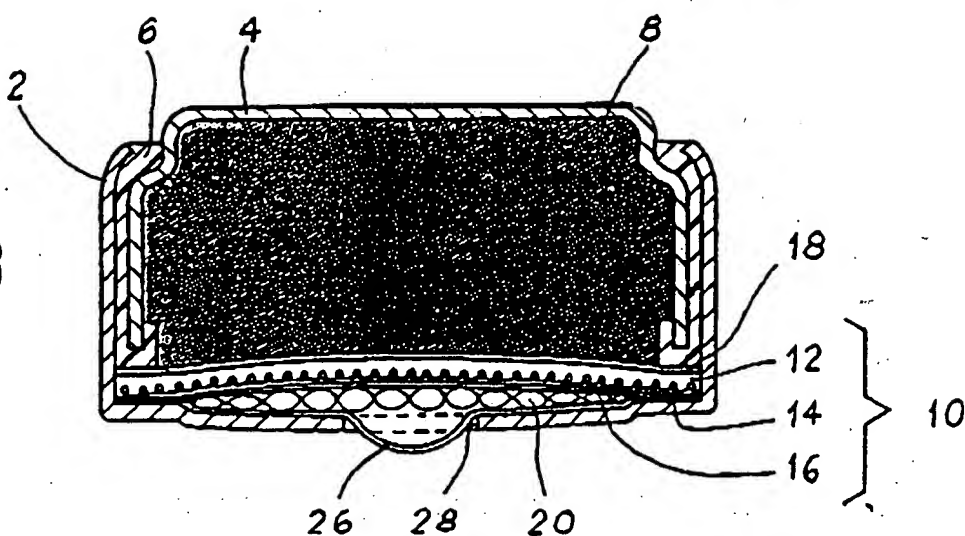


Fig. 3



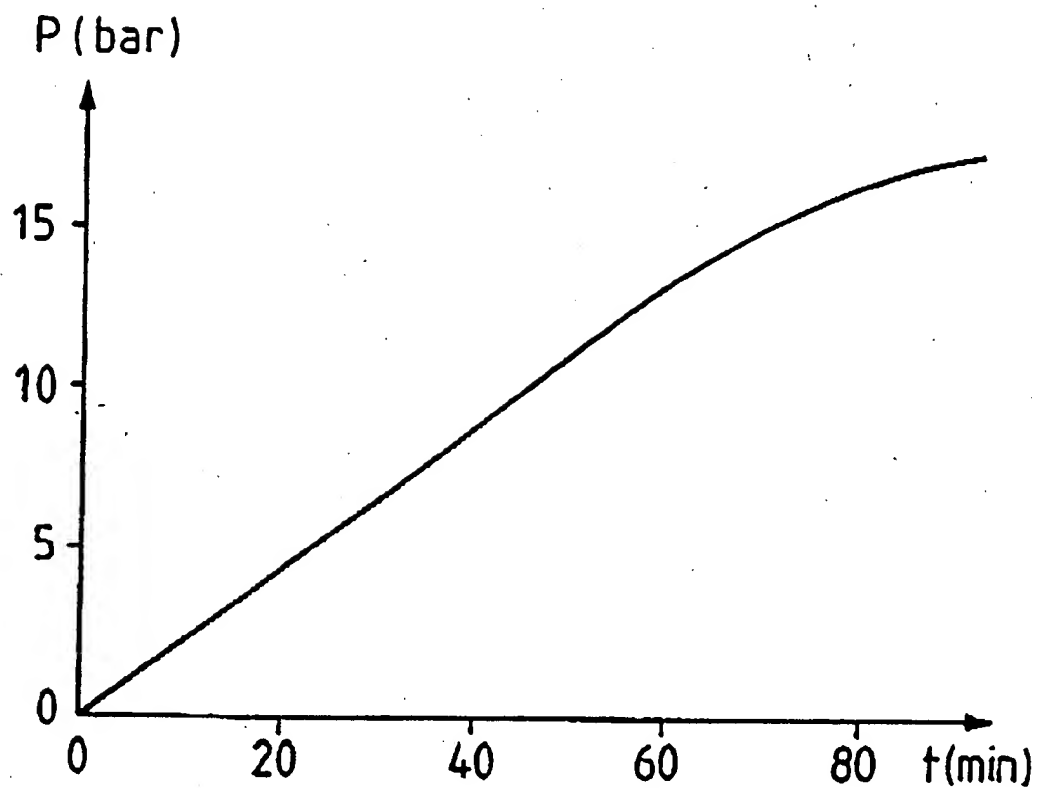


Fig. 4

Fig. 5

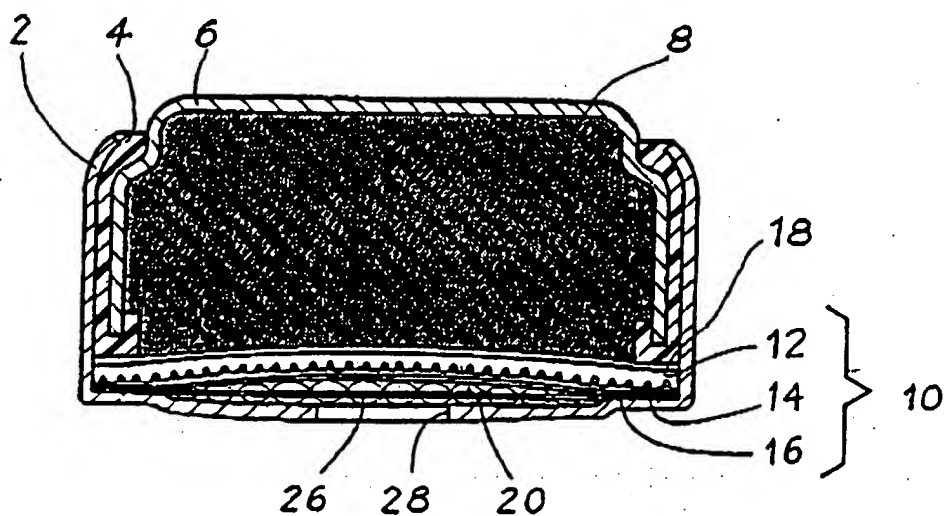


Fig. 1

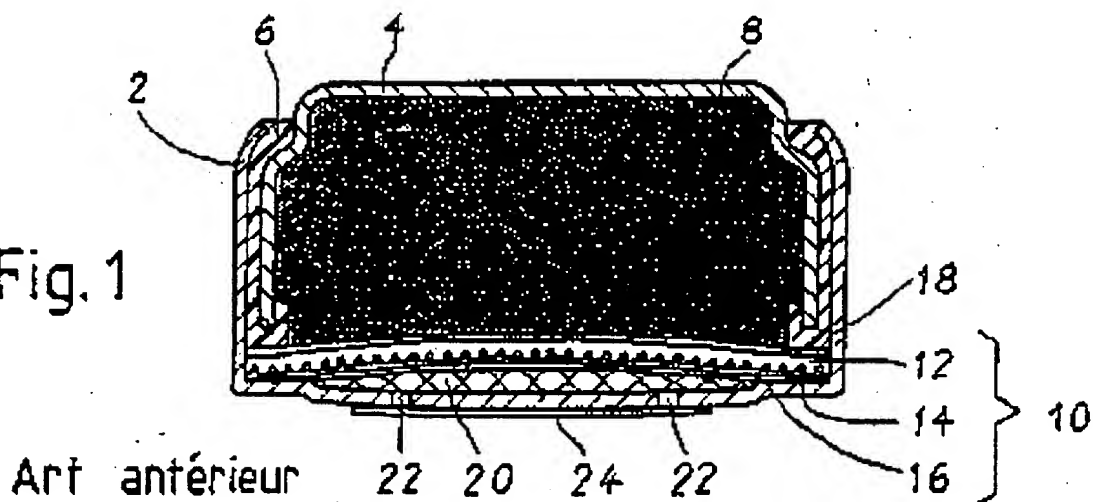


Fig. 2

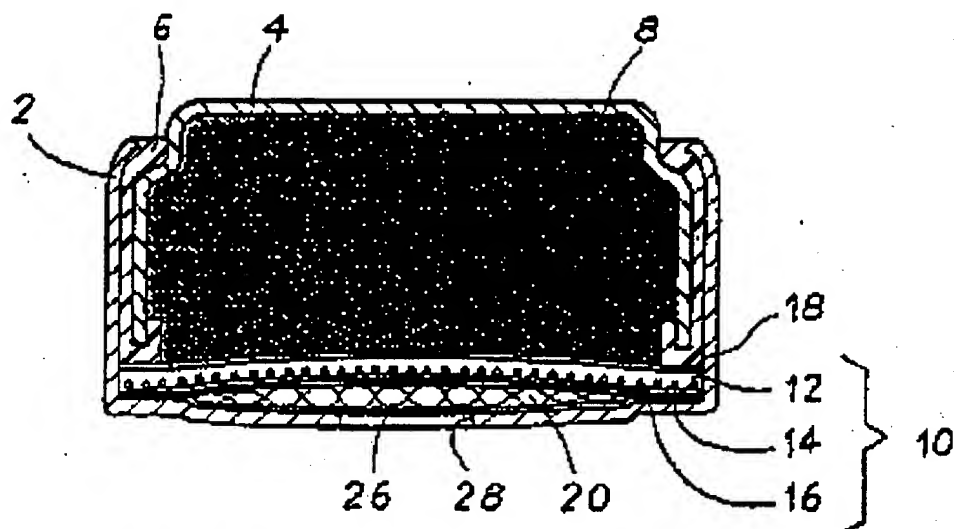
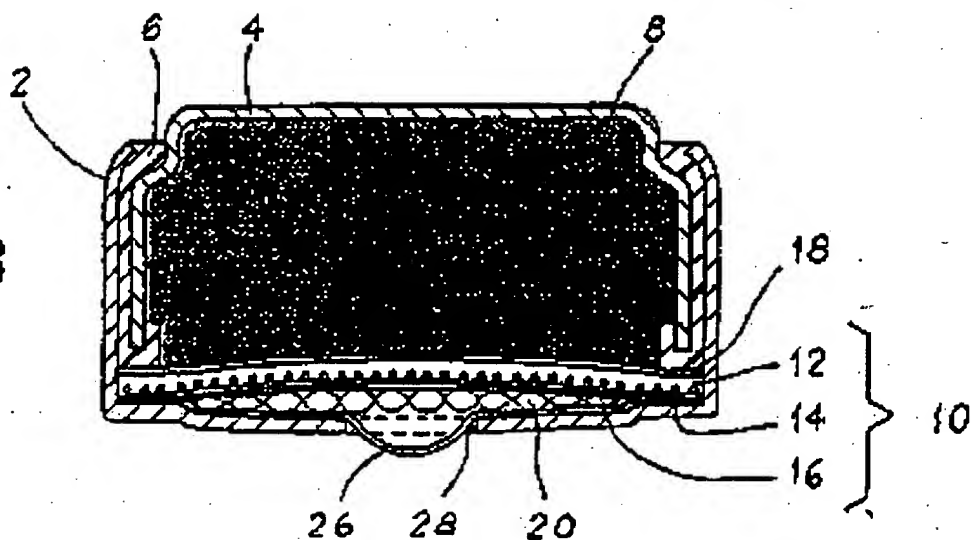


Fig. 3



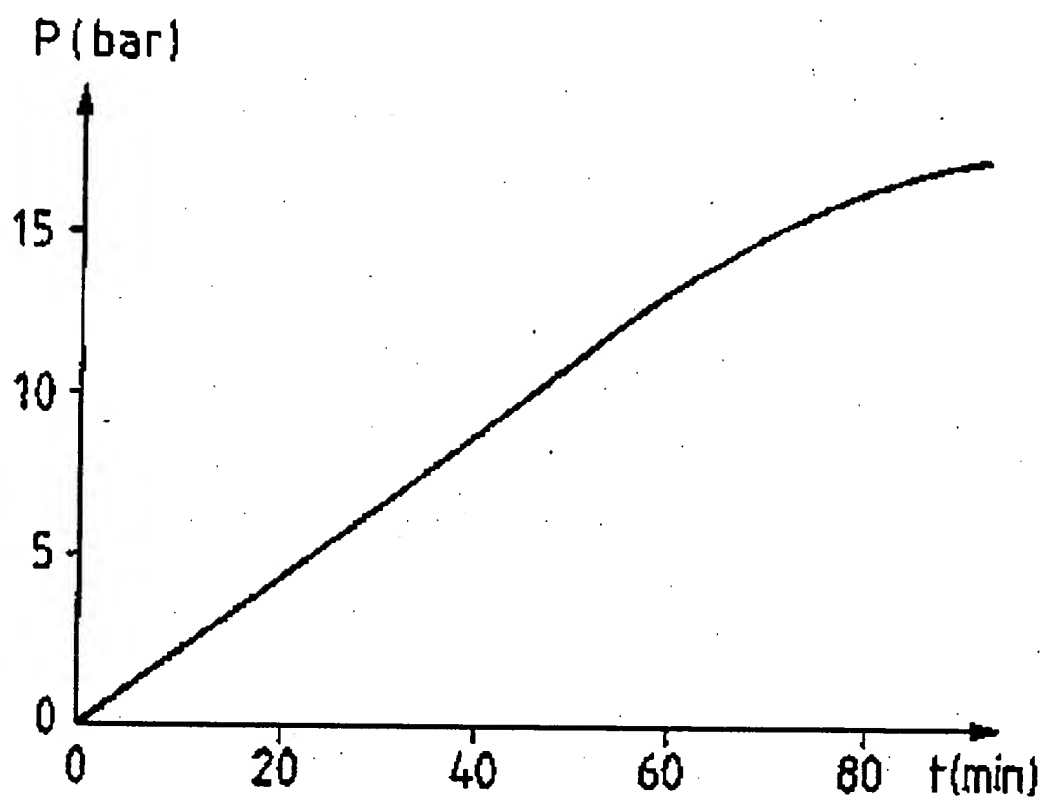


Fig. 4

Fig. 5

